基研モレキュール型研究会

「ガラス状物質，非結晶体，液体におけるフォノン」報告

京大　工・原子核工学科　　武　野　正　三

北大　理・物理学科　　合　田　正　毅

上記研究会は、昨年11月及び今年3月に合田が基研に滞在して行なわれた。今回の研究会では、いくつかの具体的な成果を得る事が出来、それにともない新しい問題提起が行なわれた。いわゆるStructurally disordered system 中の素励起についての研究は未だ端緒についたばかりで、今後議論百出が予想される未開拓分野でもあるので、今回の成果が、今後の研究発展の基盤になっていく事を期待している。

序

不定形固体（不定形高分子固体を含む）、液体等いわゆる structurally or topologically disordered system 中の素励起に関しては、実験的には1940年代から熱伝導率、熱澎張係数、少し遅くれて比熱等の低温での異常が調べられていたが、理論的には、1960年代以降の cellular disordered system（不純物を含む結晶、置換型合金等）の素励起に関する研究の急速な発達にうながされて近年ようやく人々の関心を集めるようになって来た。筆者等は固体論的立場から、構成粒子の拡散的運動を無視する振動的描像で、不定形固体及び液体中のフォノンを記述する事を試み、液体アルゴンに関しては実験との比較でほぼ満足する結果を得[1]、又次の点を指摘して来た。

1）structurally disordered system 中の縦波は、波数kが良い量子数である限り、一般に液体He^4に見られるフォノンーロトン型の分散関係を持つ[2]

2）フォノンーロトン型の分散関係は、構成粒子関の短距離秩序度（例えば粒子間の対相関関数$g_2(r)$）に密接に関連している[2]。

3）液体He^4中の縦波は、量子液体に特徴的なものと云うよりはむしろ準古典的なものと考えられる[3]。

今回の研究会を通じ、筆者等はその予測をより堅固なものにするべく次の計画を持った。

I）液体はHe^4中のフォノンの分散関係を筆者等の固体論的アプローチで出せるか？

Ⅱ）液体金属についてはどうか？

Ⅲ）縦波に関して、フォノン−ロトン型の分散関係を想定する事により、不定形固体で実験的に観測されている低温での比熱の異常等を説明する事。

Ⅱ）については現在進行中である。

液体He^4中のフォノン

$$H=\sum_{i=1}^{N}\frac{P_i^2}{2M}+\sum_{i<j}v(R_{ij})$$

なるハミルトニアンで記述されている系の調和近似でのフォノンの固有振動数$\omega=\omega(k)$を決めるダイナミカルマトリックス　は

$$\mathcal{D}(\mathbf{k})=(\rho/M)\int d\mathbf{R}\,g_2^*(\mathbf{R})\nabla\nabla v(R)\,[1-\exp(i\,\mathbf{kR})] \tag{1}$$

と書かれる[2)]。ここにρは数密度である。$g_2^*(\mathbf{k})$は有効対相関関数と呼ばれ、最低近似の式は$g_2^*(\mathbf{k}) \Rightarrow g_2(R)$（対相関関数）とおいたものである。量子固体のフォノンの振動数を決める方程式は、F. W. de Wette 等[4)]により提出されているが、その式は結果的には(1)式で$g_2^*(\mathbf{R})$として完全結晶の対相関関数を採り、$v(R)=4\varepsilon\{(\sigma/R)^{12}-(\sigma/R)^6\}$、（$\varepsilon$、$\sigma$ は定数）のかわりに

$$v*(R)=(A/2\pi)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{1}{R}\right)\int_0^\infty dR'\,R'\,W(R')\{\exp[-(A/2)(R'-R)^2]$$

$$-\exp[-(A/2)(R'+R)^2]\} \tag{2}$$

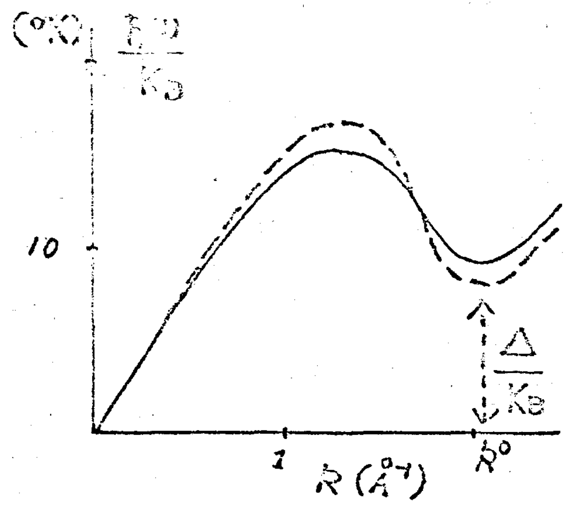
ここに

$$W(R)=f^2(R)\,[v(R)-(\hbar^2/2M)\nabla^2\,\ell n\,f(R)] \tag{3}$$

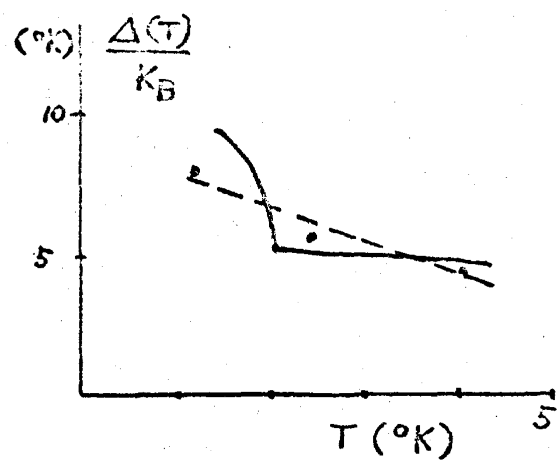
$$f(R)=\exp[-(K/4\varepsilon)\,v(R)] \tag{4}$$

を用いたものである。量子物質特有の大きな零点振動による効果は有効ポテンシャル$v^*(R)$の中におし込められている。そこで、$g_2^*(\mathbf{R})$として非結晶物質のものを採用する場合も、$v^*(R)$の性格は変わらないという仮定を認める事により、我々は量子液体の振動を扱う式を得る。有効ポテンシャル$v^*(R)$が含む2個の変分パラメーターのうち、大きな零点振動（と熱振動）にもかかわらず粒子同志が互いにある距離よりは近づけないと云うハードコアの効果をになったパラメーター K は固体で使用されたものを借用する事とし、一方振動の非調和性による効果を示す A は、可変パラメーターとした。$g_2(R)$

と　ては実験値を使った。



第 1 図　He ^{4} の縦波（実線は実験値）



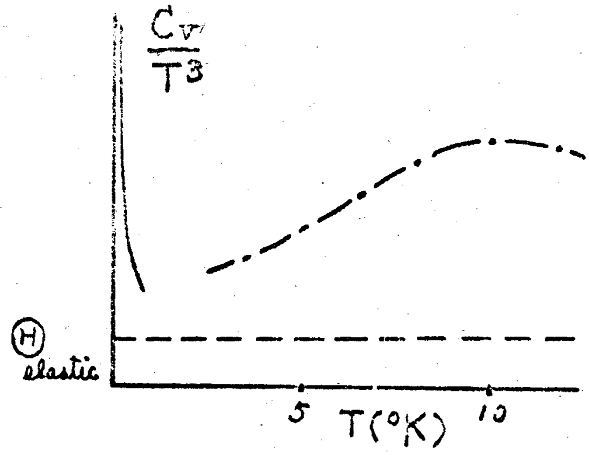
第 2 図　△の温度依存性（実線は実験値）

結果は図 1 に示すようなフォノンーロトン型の分散関係が得られ、音速を実験値に合わせた時のロトンミニマムのエネルギー△（ T ）をプロットしてみると（ 2 図）初期の予想以上に実験値に近い値になった。△の圧力依存性についても良い結果が得られる事が予想されている。問題は、以上の計算に流体としての特徴は全く入っていない事である。ここでのロトン像は、いわゆるロトンという概念とどう関係するのであろうか [5]？　ロトン部分のモードは一体どのようなものであろうか？　又、液体ー固体転移と△（ P ）の関係 [6]

も興味ある事である。

不定形固体の比熱

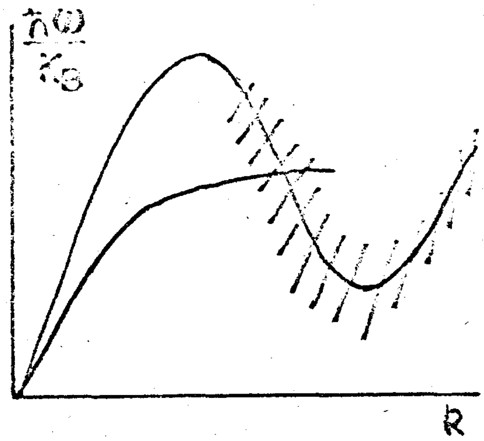
不定形固体（不定形高分子固体を含む）の低温での比熱の異常は、excess specific heat[7]（3図の —・—・— 線）と linier specific heat[8]（3図の ———— 線）によって特徴づけられる。前者は、式 $\Theta = C(1/v_L 3 + 2/v_T 3)$ により音速の測定から決まるデバイ比熱 $Cv/T^3 = \Theta$ （3図の点線）からの数度Kのところでの著しいずれを指し、後者は、1～0.1度Kぐらいの温度領域で $C_v \propto T$ であるという R・C・Zeller and R・O・pohl による実験結果を指す。



第3図　不定形　SiO_2 の比熱
（点線は音速から決まるデバイ比熱）

P・W・Anderson[9] 等は後者に対して、不定形固体は基定状態のすぐ近くに不定形固体特有の状態密度を持つ事を主張して、1つの解釈を与えた。ここでは重点を前者に置いた解釈を考える。

先ず、不定形固体の縦波はフォノン－ロトン型の分散関係を持ち（△は5°K～15°Kぐらいの値を持つ）かつロトン部分のフォノスは適当な寿命を持つ事を仮定する（4図）。



第 4図　不定形固体のフォノンの概念図

低温での比熱及び低振動数領域での状態密度を

$$C_v(T) = C_v^o(T) + C_v^r(T) \tag{5}$$

$$\rho(\omega) = \rho^o(\omega) + \rho_l^r(\omega) \tag{6}$$

と書いた時、フォノンの立ち上がり $\rho^o(\omega) \propto (1/v_L3 + 2/v_T3)\,\omega^2$ から来る比熱への寄与 $C_v^o(T)$ はデバイ比熱　θ　T^3 を与える。一方縦波のロトン部分からの比熱への寄与は

$$C_v^r(T) = k_B \int d\omega \rho_l^r(\omega) \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 \frac{\exp(\hbar\omega/k_B T)}{[\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]^2} \tag{7}$$

である。ここで

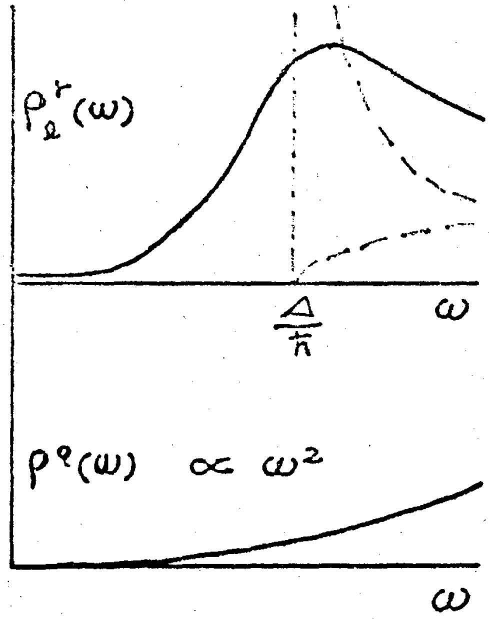
$$\rho_l^r(\omega) = 8\pi \,\mathrm{Im} \underset{(\text{ロトン部分})}{\left[\int \frac{f_l(k)\, k^2 dk}{\Omega^2 - \omega_l^2(k)}\right]} \tag{8}$$

$$\Omega^2 = \omega^2 - i\,\Gamma_l(\omega^2) \tag{9}$$

$$\omega_l^2(k) = \triangle_l + \frac{(k - k_l^o)^2}{2\mu_l} \tag{10}$$

であり縦波のロトン部分を記述している、$\triangle_l$、μ_l、k_l^o と縦波の波数空間での状態密

度 $f_l(k)$（周期系では、第一ブリュリアン帯内でのみ一定値を持ち他は零）、及び寿命 $\Gamma_l(\omega^2)$ 等によって決まる $\rho_l{}^r(\omega)$ が $C_v^r(T)$ を決めている。



第5図　$\rho_l{}^r(\omega)$ の概形

状態密度 $\rho(\omega)$ へのロトン部分からの寄与 $\rho_l{}^r(\omega)$ は、$\omega = k_B\triangle/\hbar$ の近くに、寿命無限大なら van Hove singularity となるところの excess state clensity を与え、ω が零の近くでは寿命から来るほぼ一定な状態密を与える。（第5図）　3図に示された2つの異常はこの $\rho_l{}^r(\omega)$ の2つの性質により説明される。しかしここでの話は未だ△、Γ、$f(k)$ の数値に関する推定し出来ていないので、現在のところはまだ仮説の段階と思われる。又熱伝導率の異常に関してはここでは触れていない。

参　考　文　献

1) S. Takeno and M. Goda Prog. Theor. Phys. 45('71) 331

2) 〃 〃 47('72) 790

3) M. Goda 〃 47('72) 1064

4) F.W. de Wette et al Phys. Rev. 162('67) 824

5) L. Landau J. Phys USSR 5 ('41) 71 : 11('47), 91
R.P. Feynman and M. Cohen Phys. Rev. 102 ('56) 1189

6) V. Celli and J. Ruvalds Phys. Rev. Letters 28 No.9('72) 539

7) P. Flubacher et al J. Phys. Chem. Solids 12('59) 53

8) R.C. Zeller and R.O. Pohl Phys. Rev. B 4 ('71) 2029

9) P.W. Anderson et al. Preprint